Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 5, с. 342 – 349

Широкополосное излучение белого света в наноразмерных кристаллических порошках ортофосфатов иттрия, легированных ионами Yb^{3+} и Er^{3+}, при воздействии лазерным излучением с длиной волны 972 нм

С. А. Хрущалина[+], *П. А. Рябочкина*[+1)], *В. М. Кяшкин*[+], *А. С. Ванецев*[*], *О. М. Гайтко*[×], *Н. Ю. Табачкова*[°]

[+]*Мордовский государственный университет им. Огарёва, 430011 Саранск, Россия*

[*]*The Institute of Physics, University of Tartu, 50411 Tartu, Estonia*

[×]*Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия*

[°]*Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 ноября 2015 г.

После переработки 31 декабря 2015 г.

Исследована апконверсионная люминесценция ионов Er^{3+} с уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ в наноразмерных кристаллах ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0$, 0.3, 0.5, 0.7, 1), активированных ионами Er^{3+}, при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 972 нм на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}. Обнаружено, что при определенных значениях плотности мощности возбуждающего лазерного излучения наблюдается широкополосное излучение в области длин волн 370–900 нм, которое отсутствует при возбуждении исследуемых порошков импульсным лазерным излучением с длиной волны 972 нм при частоте повторения импульсов 10 Гц и длительности импульса 15 нс. Представлены экспериментальные факты, свидетельствующие о том, что данное излучение по своей природе является тепловым.

DOI: 10.7868/S0370274X16050039

1. Введение. В настоящее время значительный интерес исследователей вызывает изучение особенностей возникновения апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} при возбуждении на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} в наноразмерных кристаллах, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} [1–3]. При этом наблюдается люминесценция в областях 510–570 и 630–700 нм, обусловленная переходами с уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}. Возможные каналы безызлучательного переноса энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+}, обеспечивающие данную люминесценцию, показаны на рис. 1.

В то же время авторами работы [1] при исследовании наноразмерных порошков Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+} наряду с апконверсионной люминесценцией ионов Er^{3+} при возбуждении на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} было обнаружено интенсивное широкополосное излучение в области длин волн 400–600 нм. Подобное явление наблюдалось также для нанокристаллических порошков тетрафосфатов $LiYbP_4O_{12}$:Er авторами работы [4]. Эти же авторы сообщают об интенсивном широкополосном излучении в области 400–800 нм в аналогичных соединениях, не содержащих ионы Er^{3+} [5].

Анализ литературных источников показал, что существуют различные варианты объяснения причин возникновения широкополосного "белого" свечения в наноразмерных соединениях, активированных ионами Yb^{3+}. Авторы работ [1, 6, 7] считают, что широкополосное излучение в нанокристаллических Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}, нанопорошках Yb_2O_3 и керамике Y_2O_3:Yb^{3+} при возбуждении на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} аналогично излучению абсолютно черного тела. Локальная температура образцов при этом достигает температуры плавления данных соединений, равной $\sim 2450\,°C$ [1, 7], а возникновение широкополосного излучения в керамике Y_2O_3:Yb^{3+} дополнительно приводит к увеличению ее фотопроводимости [7]. Авторы работы [8] считают, что механизм, ответственный за возникновение "белого" излучения в Yb_2O_3 ($\lambda_{ex} = 975$ нм), включает термически индуцированное образование свободных носителей заряда. Однако, в отличие от авторов работ [1, 6, 7],

1) e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

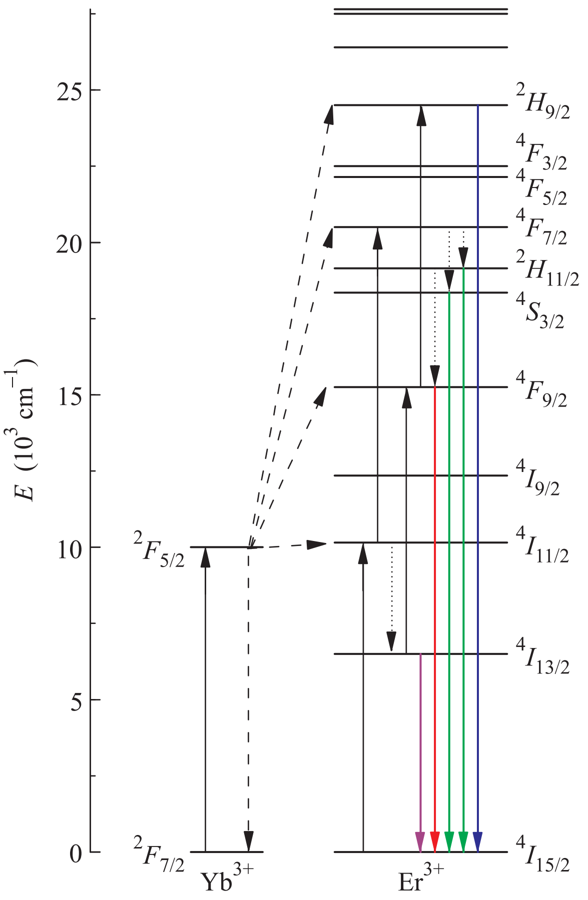

Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема, иллюстрирующая безызлучательный перенос энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+}

авторы [8] исключают излучение абсолютно черного тела из ряда возможных механизмов возникновения широкополосного белого свечения в данных соединениях. Так, измеренная ими температура нанопорошков Yb_2O_3 соответствует интервалу значений 500–1000 °C, что существенно ниже значения температуры абсолютно черного тела, необходимой для возникновения белого излучения.

По мнению авторов [5], в нанопорошках тетрафосфатов $LiYbP_4O_{12}$ температура излучения белого света также является относительно низкой и оценивается в диапазоне 510–550 °C [5]. Авторы [5] считают, что механизм возникновения данного излучения в указанных соединениях не связан с излучением абсолютно черного тела и является комплексным. Согласно их предположению при возбуждении ионов Yb^{3+} лазерным излучением с длиной волны 976 нм происходят кооперативные процессы различных порядков, приводящие к заселению состояний переноса заряда ионов Yb^{3+}, а наблюдаемое при этом широкополосное излучение обусловлено люминесценцией кластеров, содержащих ионы Yb^{2+}.

Представленные выше результаты экспериментальных исследований ряда наноразмерных кристаллических систем свидетельствуют о возникновении в них широкополосного излучения с максимумом в области 600 нм при возбуждении в полосу поглощения ионов Yb^{3+}. Однако однозначного и убедительного объяснения данного факта к настоящему времени не имеется.

В контексте вышесказанного представлялось интересным выявление новых экспериментальных фактов возникновения широкополосной люминесценции в других наноразмерных кристаллических соединениях, активированных ионами Yb^{3+} и Er^{3+}. В соответствии с этим целью настоящей работы являлось исследование спектрально-люминесцентных характеристик наноразмерных кристаллических порошков ортофосфатов иттрия и иттербия, активированных ионами Er^{3+}, а также ортофосфата иттербия, не содержащего примесных ионов.

2. Методика эксперимента. Для исследований был синтезирован ряд наноразмерных кристаллических порошков ортофосфатов $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1), а также $YbPO_4$. Образцы были получены методом гидротермально-микроволнового синтеза [9]. После синтеза порошки были отожжены в воздушной атмосфере при температуре 200 °C в течение четырех часов.

Контроль размеров частиц и их фазового состава осуществлялся с помощью методов просвечивающей микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской дифрактометрии с использованием микроскопа JEOL 2100 (с рабочим напряжением 200 кВ) и рентгеновского дифрактометра Empyrean производства компании PANalitical B.V. (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5414$ Å) с гониометром вертикального типа и детектором PIXcel 3D соответственно.

При исследовании люминесцентных характеристик образцов в качестве источников возбуждения использовались полупроводниковый лазерный диод ($\lambda_{rad} \approx 972$ нм) и Al_2O_3:Ti лазер ($\lambda_{rad} \approx 972$ нм, частота повторения импульсов 10 Гц, длительность импульса 15 нс). Кроме того, для возбуждения образцов в УФ-области применялась третья гармоника лазера на основе кристалла $YLiF_4$:Nd (частота повторения импульсов 10 кГц, длительность импульса < 10 нс) с $\lambda_{rad} \approx 263$ нм. Контроль мощности лазерного излучения осуществлялся с помощью измерителя мощности Standa 11 PMK-30H-H5 Power Detector. Для изменения температуры образцов при проведении люминесцентных измерений использовалась паяльная станция ATTEN instruments 937b с контролируемой температурой нагрева в диапазоне 200–480 °C. При этом образец помещался на тонкое стекло, которое закреплялось на наконечнике паяльника. Для регистрации временной динамики спектров люминесценции при непрерывном способе возбуждения при различных температурах использовался спектрометр на основе ПЗС-матрицы StellarNet EPP2000-HR (время экспозиции 100 мс, задержка между отдельными спектрами 10 мс). При этом для отсечения возбуждающего лазерного излучения, рассеянного поверхностью образцов, применялись оптические фильтры с областью пропускания 350–850 нм (СЗС-5-2 или СЗС-24-2). Изображения, отображающие соответствующую динамику цвета излучения образцов, были получены путем извлечения кадров из видео (25 кадров в секунду), зарегистрированного при помощи цифровой камеры Sony Nex F3k. Спектры люминесценции образцов при импульсном возбуждении, а также при возбуждении в УФ-области регистрировались с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. В качестве приемника излучения использовался фотоумножитель ФЭУ-79. Временная задержка и временное окно регистрации спектров люминесценции выставлялись с помощью бокскар-интегратора SR 250. Значения времени задержки и временного окна регистрации составили 1 и 15 мкс соответственно. Все полученные спектры для большей наглядности представлены без коррекции на чувствительность фотоприемника. Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение. Размеры частиц в концентрационном ряде $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), оцененные из изображений, полученных с помощью ПЭМ, соответствовали интервалу значений 20–45 нм. В качестве примера на рис. 2 приведено ПЭМ-изображение образца $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ с $x = 1$.

Все синтезированные образцы характеризовались тетрагональной структурой ксенотима, о чем свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа, редставленные на рис. 3.

При исследовании люминесцентных свойств синтезированных порошков был выявлен ряд особенностей. При возбуждении непрерывным лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 972$ нм различных участков поверхности порошков для образцов с $x = 0.3$, 0.5, 0.7, 1 наблюдалась люминесценция ионов Er^{3+}, обусловленная переходами с возбужденных мультиплетов $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{13/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$. Однако в отдельных областях образ-

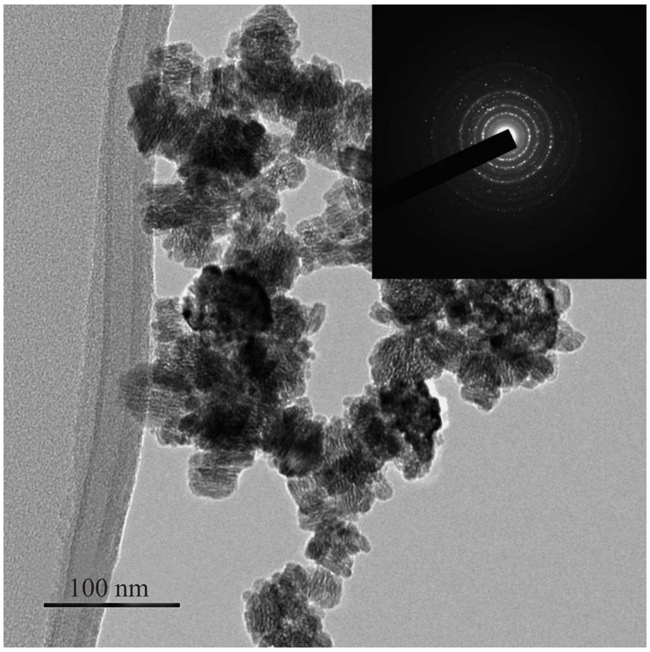

Рис. 2. ПЭМ-изображение $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$

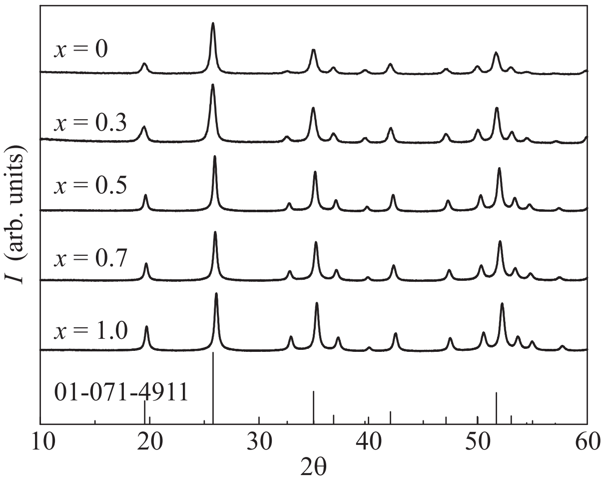

Рис. 3. Дифрактограммы, полученные для концентрационного ряда наноразмерных порошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$)

цов, содержащих ионы Yb^{3+}, было зарегистрировано интенсивное широкополосное излучение в области длин волн 370–900 нм с максимумом в области 600 нм. При этом цвет возбуждаемого излучения визуально можно было охарактеризовать как белый. Наиболее ярко данный эффект проявлялся в образцах с большим содержанием Yb^{3+} ($x = 0.5, 0.7, 1$). Для образца, не содержащего ионы Yb^{3+}, а именно $Y_{0.95}Er_{0.05}PO_4$, были получены спектры люминесценции, обусловленные только переходом ионов Er^{3+} с возбужденного мультиплета $^4I_{13/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$ при возбуждении уровня $^4I_{11/2}$. Люминесценция, обусловленная переходами с других уровней ионов Er^{3+}, в этом образце не была зарегистрирована из-за эффективного тушения на OH^--группах, локализованных на поверхности частиц [10].

Рис. 4 отображает временную динамику спектров люминесценции, обусловленной переходами с

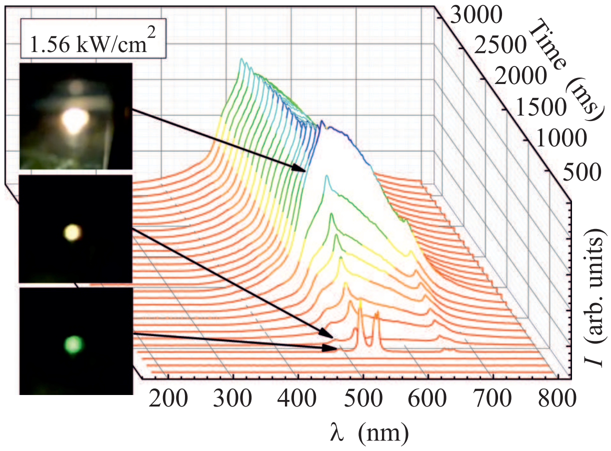

Рис. 4. (Цветной онлайн) Временная динамика спектров люминесценции образца $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ с $x = 1$ при возбуждении непрерывным лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 972$ нм

возбужденных мультиплетов $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}, и широкополосного "белого" излучения, зарегистрированного от фиксированной области образца $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 1$). Видно, что в начальный момент времени происходит разгорание апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+}, обусловленной переходами с уровней $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$. Затем относительная интенсивность этой люминесценции уменьшается и на ее фоне возникает широкополосное излучение в области длин волн 370–900 нм. Следующий временной этап характеризуется увеличением относительной интенсивности широкополосного излучения белого света, которое достигает максимума через 1 с после включения лазера.

На рис. 5 представлены зависимости $I(P)$ для широкополосного "белого" излучения и для перехода $^2H_{11/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} образца $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ с $x = 1$ в логарифмических координатах. Видно, что интенсивность "белого" излучения резко возрастает в диапазоне значений мощности возбуждающего излучения, соответствующем 0.5–1 Вт. Из полученной зависи-

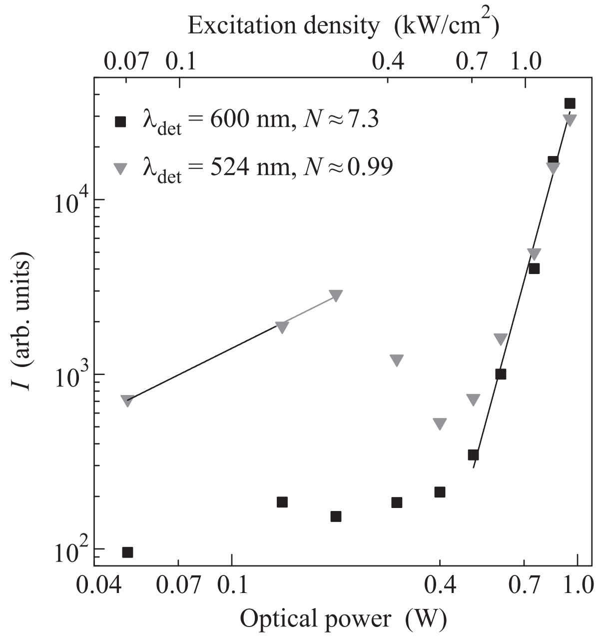

Рис. 5. Зависимости $I(P)$ для широкополосного "белого" излучения и для перехода $^2H_{11/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} образца $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ с $x = 1$, $\lambda_{ex} = 972$ нм

мости следует, что процесс возникновения данной люминесценции является нелинейным.

Для апконверсионной люминесценции этого же образца, обусловленной переходами с возбужденных мультиплетов ионов Er^{3+} при возбуждении на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}, вид зависимости интенсивности от мощности возбуждающего излучения имеет иной характер. Зависимость интенсивности I антистоксовой люминесценции от падающей на образец мощности возбуждающего излучения P в случае процессов безызлучательной передачи энергии между взаимодействующими частицами описывается степенным законом: $I \sim P^N$ [11], где N – показатель, связанный с количеством фотонных переходов, включенных в процесс передачи энергии. Начальный участок зависимости $I(P)$ для перехода $^2H_{11/2} \to {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}, представленной на рис. 5, характеризуется линейным возрастанием в диапазоне мощности возбуждения 0.05–0.2 Вт. Значение тангенса угла наклона на данном участке равно 1, что соответствует заселению уровня $^4F_{7/2}$ ионов Er^{3+} благодаря процессу безызлучательного переноса энергии $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + {}^4I_{11/2}(Er^{3+}) \to {}^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + {}^4F_{7/2}(Er^{3+})$ согласно схеме, представленной на рис. 1. С уровня $^4F_{7/2}$ ионы Er^{3+} посредством безызлучательной релаксации переходят на уровни $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$. Далее в диапазоне мощности возбуждения 0.2–0.4 Вт происходит снижение интенсивности люминесценции, после чего наблюдается резкое возрастание кривой, обусловленное возрастанием интенсивности широкополосного "белого" излучения. Зависимости интенсивности широкополосного излучения и апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} от мощности возбуждающего излучения в образцах с меньшим содержанием ионов Yb^{3+} имеют аналогичный характер. При сравнительном анализе зависимостей апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} от плотности мощности и от времени, приведенных на рис. 4 и 5, можно отметить сходство в их поведении. Зависимость подобного вида получена авторами [1] для нанопорошков Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}. При этом снижение интенсивности люминесценции ионов Er^{3+} при определенном значении плотности мощности, по мнению авторов [1], является результатом термически активированного безызлучательного распада.

Описанные выше результаты свидетельствуют о том, что зависимость интенсивности "белого" излучения от плотности мощности носит нелинейный характер и процессы, обеспечивающие его возникновение, характеризуются длительностью, значительным образом превышающей время жизни возбужденных состояний ионов Er^{3+} и Yb^{3+} [12]. Необходимо заметить, что широкополосное "белое" излучение не было зарегистрировано при возбуждении наноразмерных кристаллических порошков концентрационного ряда $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0$, 0.3, 0.5, 0.7, 1) импульсным Al_2O_3:Ti лазером с $\lambda_{ex} = 972$ нм, длительностью импульса 15 нс и частотой повторения импульсов 10 Гц. При таком способе возбуждения регистрировалась только люминесценция ионов Er^{3+}, обусловленная переходами с возбужденных мультиплетов $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$ (рис. 6). Значение плотности мощности в одном импульсе составляло ~ 1.9 МВт/см^2, что существенно превышает значение плотности мощности, необходимое для возбуждения "белого" излучения непрерывным лазером. Можно заключить, что ключевую роль при импульсном возбуждении играет длительность импульса, которая является недостаточной для возбуждения "белого" излучения.

Широкополосное "белое" излучение было также зарегистрировано для наноразмерных кристаллических порошков $YbPO_4$ при аналогичном способе возбуждения непрерывным лазерным излучением с длиной волны 972 нм. На рис. 7 приведены полученные спектры, а на рис. 8 – зависимость интенсивности излучения от мощности возбуждающего излучения в логарифмических координатах.

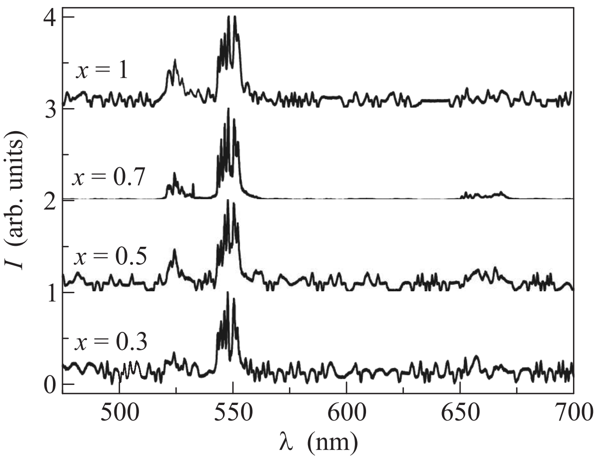

Рис. 6. Спектры люминесценции наноразмерных кристаллических порошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ (x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) при импульсном возбуждении лазерным излучением с длиной волны 972 нм

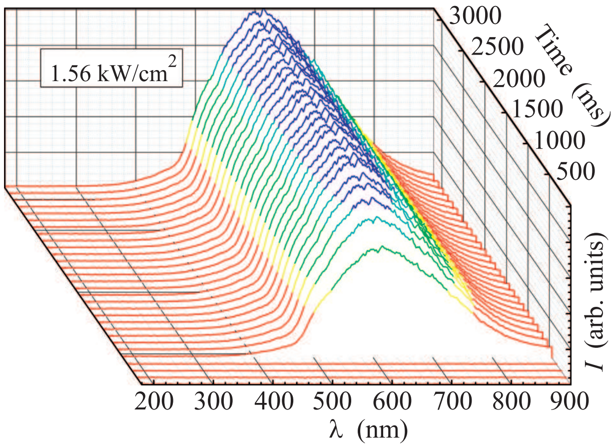

Рис. 7. (Цветной онлайн) Временная динамика спектров излучения наноразмерных порошков $YbPO_4$ при $\lambda_{ex} = 972$ нм

Как видно из рис. 7, для образца, не содержащего эрбий, также характерно наличие широкополосного "белого" излучения. Оцененный из рис. 8 тангенс угла наклона составил 6.4. Данный факт является подтверждением того, что за наличие интенсивного излучения в диапазоне спектра от 370 до 900 нм в исследуемых образцах $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ (x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) и $YbPO_4$ ответственны ионы Yb^{3+}. При уменьшении мощности возбуждающего излучения до 0.3 Вт в образце $YbPO_4$ наблюдается люминесценция в синей области спектра (рис. 9). Авторы работ [5] наблюдали аналогичную люминесценцию в наноразмерных порошках $LiYbP_4O_{12}$ при возбуждении на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}. По их

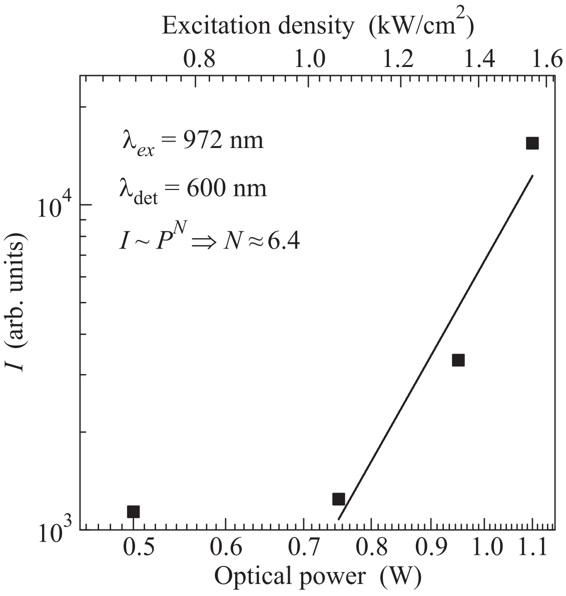

Рис. 8. Зависимость интенсивности излучения от мощности возбуждающего излучения для наноразмерных порошков $YbPO_4$ при $\lambda_{ex} = 972$ нм

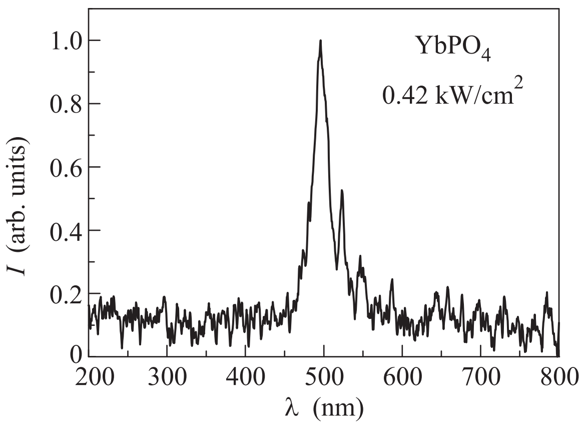

Рис. 9. Спектры люминесценции наноразмерных порошков $YbPO_4$ при $\lambda_{ex} = 972$ нм (низкая мощность)

мнению, она обусловлена кооперативными переходами $(^2F_{5/2}, ^2F_{5/2}) \to (^2F_{7/2}, ^2F_{7/2})$ пар Yb^{3+}–Yb^{3+}.

Представленные выше факты однозначно свидетельствуют о роли нелинейных процессов безызлучательного переноса энергии между ионами Yb^{3+} в возникновении широкополосного "белого" излучения. Невозможность его наблюдения при реализованном нами способе импульсного возбуждения, по-видимому, обусловлена тем, что процессы нелинейного взаимодействия ионов Yb^{3+}, приводящие к возникновению "белого" свечения, развиваются во временном интервале, превышающем длительность импульса возбуждения.

Принимая во внимание тот факт, что излучение белого света в различных системах, легированных ионами Yb^{3+}, может быть обусловлено тепловым излучением [1, 6, 7], люминесценцией кластеров Yb^{2+} [5], а также предположив, что за его возникновение могут быть ответственны поверхностные дефекты в виде кислородных вакансий и ионов Yb^{2+} [13–16], мы провели дополнительные эксперименты по выявлению однозначности природы возникновения "белого" излучения в исследованных нами нанопорошках.

Анализ литературных источников показал, что люминесценция поверхностных дефектов, в частности кислородных вакансий, может наблюдаться при возбуждении в УФ-области лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 260-270$ [14, 15] и 320 нм [16]. Осуществляя возбуждение наноразмерных кристаллических порошков ряда $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1), а также нанопорошков $YbPO_4$ лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 263$ нм, мы зарегистрировали люминесценцию, спектр которой представлен на рис. 10. Видно, что максимум люминесценции не соответствует максимуму наблюдаемого нами широкополосного излучения при возбуждении исследуемых нанопорошков излучением с $\lambda_{ex} = 972$ нм. Из сравнения спектров нанопорошков, полученных при возбуждении излучением с $\lambda_{ex} = 263$ нм, с литературными данными [14–16] следует, что они соответствуют спектрам, обусловленным дефектами, например кислородными вакансиями. Таким образом, наблюдаемое нами широкополосное излучение в области

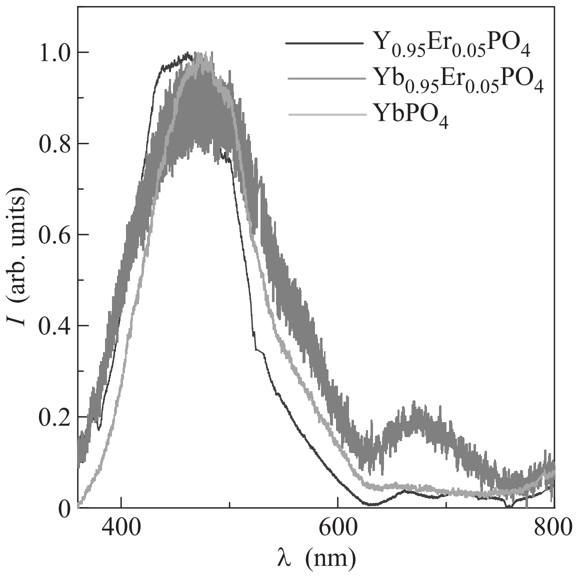

Рис. 10. Спектры излучения порошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ (x = 0, 1) и $YbPO_4$ при $\lambda_{ex} = 263$ нм

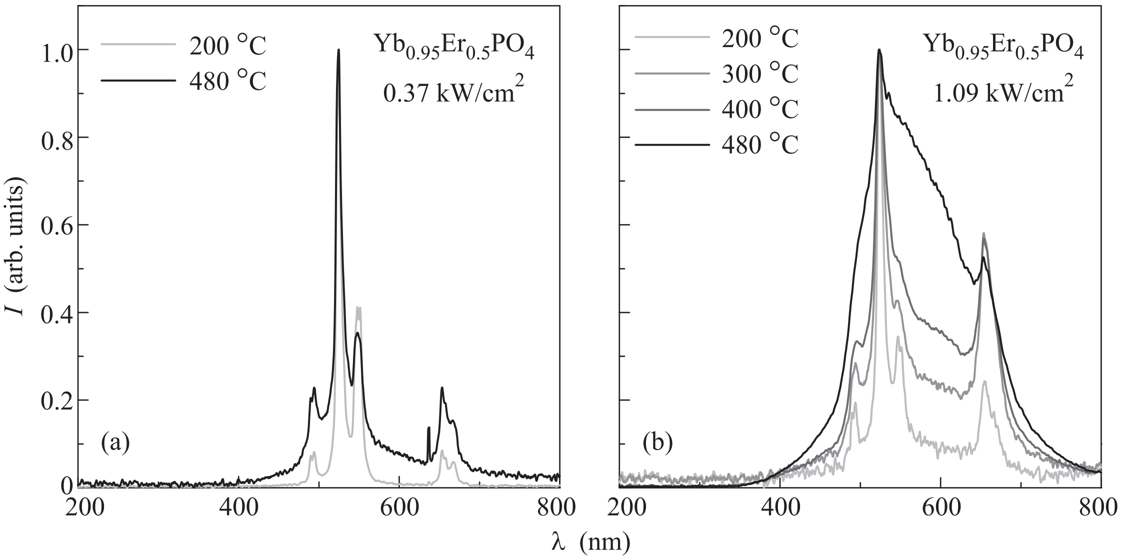

Рис. 11. Спектры излучения порошков $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ ($\lambda_{ex} = 972$ нм) при различной температуре. (a) – Низкая плотность мощности. (b) – Высокая плотность мощности

длин волн 370–900 нм не связано с люминесценцией дефектов.

Предложенный авторами [5] вариант объяснения возникновения "белого" излучения в нанокристаллах $LiYbP_4O_{12}$ вследствие перехода $^4f^{13}5d \to {}^4f^{14}$ ионов Yb^{2+} также оказывается не применимым к исследованной нами системе. Согласно диаграмме энергетических уровней трех- и двухвалентных лантаноидов, представленной в работе [17], данный переход в кристаллах типа YPO_4 должен осуществляться на длине волны около 410 нм.

Дальнейший анализ литературы показал, что люминесценция с переносом заряда также не является причиной возникновения "белого" излучения в исследованных нами соединениях [18], поскольку она соответствует спектральному диапазону 250–600 нм с максимумами в области 340 и 450 нм.

С целью проверки тепловой природы широкополосного свечения нами были зарегистрированы спектры излучения нанопорошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0$, 0.3, 0.5, 0.7, 1) и $YbPO_4$ при их возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{ex} = 972$ нм с различными значениями плотности мощности и одновременном нагреве тепловым источником (паяльной станцией). Результаты представлены на рис. 11. Из рис. 11a видно, что при невысокой плотности мощности излучения лазера (0.37 кВт/см^2) наблюдается излучение ионов Er^{3+}, обусловленное переходами с уровней $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ на основное состояние $^4I_{15/2}$. Однако при нагреве до 480 °C на фоне данной люминесценции просматривается широкая полоса излучения с максимумом в области 600 нм.

Если установить значение плотности мощности лазера с $\lambda_{ex} = 972$ нм достаточным для возникновения широкополосного излучения (1.09 кВт/см^2) и одновременно с облучением нагревать порошки с помощью теплового источника, то, как видно из рис. 11b, интенсивность широкополосного излучения будет возрастать с увеличением температуры от 200 до 480 °C.

Описанные экспериментальные факты свидетельствуют в пользу того, что наблюдаемое нами широкополосное свечение нанокристаллических порошков $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0.3$, 0.5, 0.7, 1) и $YbPO_4$ в области длин волн 370–900 нм может быть объяснено следующим образом.

При поглощении ионами Yb^{3+} лазерного излучения с длиной волны 972 нм в результате нелинейных процессов взаимодействия ионов Yb^{3+} в наноразмерных кристаллических порошках происходит их локальный нагрев, приводящий к возникновению широкополосного излучения в области длин волн 370–900 нм. О возрастании температуры образцов при возбуждении $\lambda_{ex} = 972$ нм свидетельствуют зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} от времени и плотности мощности (рис. 4 и 5).

Еще одним аргументом, свидетельствующим о тепловой природе наблюдаемого в наших экспериментах излучения, является соответствие контуров спектров излучения исследуемых наноразмерных порошков и вольфрамовой лампы ($T_c = 2850$ К). В качестве примера на рис. 12 представлены спектры из-

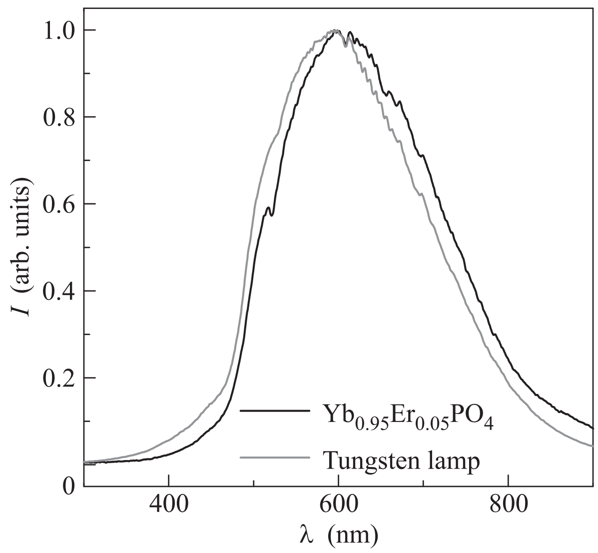

Рис. 12. Спектры излучения порошков $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ ($\lambda_{ex} = 972$ нм) и вольфрамовой лампы с $T_c = 2850$ К

лучения порошков $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$ и вольфрамовой лампы с $T_c = 2850$ К.

4. Заключение. При возбуждении на уровень $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} в наноразмерных кристаллических порошках $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ($x = 0.3$, 0.5, 0.7, 1) наряду с апконверсионной люминесценцией с уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} при определенных значениях плотности мощности возбуждающего непрерывного излучения обнаружено широкополосное излучение в области длин волн 370–900 нм. В работе представлены экспериментальные факты, подтверждающие тепловую природу данного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, НИР в рамках государственного задания # 0708 0210059 611 (“Организация проведения научных исследований”).

1. S. M. Redmond, S. C. Rand, and S. L. Oliveira, Appl. Phys. Lett. **85**, 5517 (2004).
2. S. H. Lee, K. Teshima, Sh. Mori, M. Endo, and Sh. Oishi, Cryst. Growth Des. **10**, 4471 (2010).
3. G. Liu, Chem. Soc. Rev. **44**, 1635 (2015).
4. L. Marciniak, W. Strek, D. Hreniak, and Y. Guyot, Appl. Phys. Lett. **105**, 173113 (2014).
5. W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, R. Wiglusz, and D. Hreniak, Opt. Express **19**, 14084 (2011).
6. S. Redmond, S. C. Rand, X. L. Ruan, and M. Kaviany, J. Appl. Phys. **95**, 4069 (2004).
7. J.-F. Bisson, D. Kouznetsov, K.-I. Ueda, S. T. Fredrich-Thornton, K. Petermann, and G. Huber, Appl. Phys. Lett. **90**, 201901 (2007).
8. J. Wang and P. A. Tanner, J. Am. Chem. Soc. **132**, 947 (2010).
9. А. С. Ванецев, О. М. Гайтко, И. Г. Чувашова, М. Н. Соколов, Ю. Д. Третьяков, Докл. АН **441**, 196 (2011).
10. P. A. Ryabochkina, S. A. Antoshkina, A. S. Vanetsev, I. Sildos, O. M. Gaitko, V. M. Kyashkin, S. N. Ushakov, A. A. Panov, N. Yu. Tabachkova, and K. N. Nishchev, J. Nanopart. Res. **16**, 2326 (2014).
11. F. Auzel, Chem. Rev. **104**(1), 139 (2004).
12. P. Goldner, B. Schaudel, and M. Prassas, Phys. Rev. B **65**, 054103 (2002).
13. F. Gao, H. Y. Xiao, Y. G. Zhou, R. Devanathan, S. Y. Hu, Y. L. Li, X. Sun, and M. A. Khaleel, Comput. Mat. Sci. **54**, 170 (2012).
14. L. Qian, J. Zhu, Z. Chen, Y. Gui, Q. Gong, Y. Yuan, J. Zai, and X. Qian, Chem. Eur. J. **15**, 1233 (2009).
15. V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, and H. M. Yochum, Phys. Stat. Sol. C: Current Topics in Sol. State Phys. **4**, 801 (2007).
16. L. Yang, G. Li, W. Hu, M. Zhao, L. Sun, J. Zheng, T. Yan, and L. Li, Eur. J. Inorg. Chem. **14**, 2211 (2011).
17. N. R. J. Poolton, A. J. J. Bos, G. O. Jones, and P. Dorenbos, J. Phys. Cond. Mat. **22**, 185403 (2010).
18. E. Nakazawa, Chem. Phys. Lett. **56**(1), 161 (1978).